

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

A5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001160407 A

(43) Date of publication of application: 12.06.01

(51) Int. Cl

H01M 8/02
C08G 73/00
C08J 5/18
H01M 4/92
H01M 8/10
// C08L 79:00

(21) Application number: 2000268735

(22) Date of filing: 05.09.00

(30) Priority: 20.09.99 JP 11265113

(71) Applicant: **HONDA MOTOR CO LTD**

(72) Inventor: **AKITA KOJI**
ICHIKAWA MASAO
IGUCHI MASARU
KOYANAGI HIROYUKI

(54) **PROTON CONDUCTIVE POLYMER AND ITS
MANUFACTURING METHOD, SOLID POLYMER
ELECTROLYTE AND ELECTRODE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer electrolyte for fuel cell, that is excellent in proton conductivity, methanol interception and stability of dopant in the methanol aqueous solution, and an electrode that is excellent in catalyst activity.

SOLUTION: The electrode according to this invention consists of a solid polymer electrolyte which is composed of proton conductive polymer that is obtained by compounding organic phosphate solution in metha-polyaniline solution, the proton conductive polymer and an electrode which contains catalyst fine particles carried by the porous particles.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-160407

(P2001-160407A)

(43)公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P 4 F 0 7 1
C 08 G 73/00		C 08 G 73/00	4 J 0 4 3
C 08 J 5/18	CFG	C 08 J 5/18	CFG 5 H 0 1 8
H 01 M 4/92		H 01 M 4/92	5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-268735(P2000-268735)	(71)出願人 000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22)出願日	平成12年9月5日 (2000.9.5)	(72)発明者 秋田 浩司 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平11-265113	(72)発明者 市川 政夫 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
(32)優先日	平成11年9月20日 (1999.9.20)	(74)代理人 100085224 弁理士 白井 重隆
(33)優先権主張国	日本 (JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、高分子固体電解質、ならびに電極

(57)【要約】

【課題】 プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れた燃料電池用高分子固体電解質、および触媒活性に優れた電極を提供すること。

【解決手段】 メタ型ポリアニリン溶液に、有機リン酸化合物溶液をブレンドして得られるプロトン伝導性ポリマーからなる固体高分子電解質、ならびに上記プロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極。

【0007】上記酸ドープPBI系膜の伝導機構としては、ベースポリマーであるPBI中のN-H基に配位した酸を介してプロトン移動が起こり、プロトン移動に水の移動を伴わないと言われている。そこで、酸ドープPBI系膜は、メタノールのクロスオーバー量が大幅に低く、メタノール遮断性に優れることが期待された。しかし、酸ドープPBI系膜は、水/メタノール(液体燃料)雰囲気下で、無機酸などのドーパント脱離が起こりやすい欠点がある。本発明者らは、先に、ドーパントとしてPBI中のN-H基当たり1分子のジフェニルリン酸を使用することにより、ドーパント脱離が起こりにくく、メタノール遮断性に優れる酸ドープPBI系膜を発明した(特願平11-109538号明細書)。

【0008】上記酸ドープPBI系膜のプロトン伝導性を改善するには、ベース高分子のN-H基密度を高くし、N-H基に配位する酸成分密度を高くすることが好ましい。また、固体高分子電解質膜中をプロトンが伝導するためには、ベース高分子は、ガラス転移温度(T_g)の低いフレキシブルな分子構造を有することが好ましい。さらに、燃料電池に使用される固体高分子電解質膜に要求される化学的安定性の見地から、プロトン伝導性ポリマーとしては、芳香族高分子が好ましい。酸ドープPBI系膜として従来使用されているPBIは、イミダゾール環を有し、イミダゾール環には、非共有電子対を有する2つの窒素原子が存在する。窒素原子の一つはN-H基として存在し、もう一方の窒素原子は二重結合を構成している。上記イミダゾール環のπ電子共鳴構造形成には、二重結合を構成している窒素原子の非共有電子対が寄与している。しかし、イミダゾール環のN-H基の窒素原子の非共有電子対は、フリーなままである。そのため、イミダゾール環のN-H基の窒素原子の実質的な電子配置は、2つの芳香族環を結ぶN-H基の窒素原子の電子配置に近いと推定される。

【0009】このような2つの芳香族環を結ぶN-H基を有する高分子とは、ポリアニリンであり、その分子構造は、PBIのそれよりも、非常に単純であり、N-H基密度が大きい。ポリアニリンとしては、芳香族環同士の結合がパラ位で行われているポリアニリン(以下「パラ型ポリアニリン」という)、および芳香族環同士の結合がメタ位で行われているポリアニリン(以下「メタ型ポリアニリン」という)が存在する。パラ型ポリアニリンは、π共役構造を取るためそれ自体が導電性を有する。そのため、パラ型ポリアニリンを酸成分にドーピングして得られる酸ドープパラ型ポリアニリンは、プロトン伝導性を示すにもかかわらず、燃料電池に使用される固体高分子電解質膜の材料としては使用できない。

【0010】一方、メタ型ポリアニリンは、π共役構造を取れないため、そのままで導電性を発現できない。また、合成も困難であるため、その合成方法も、特殊条件下でのアニリンの電解重合について数例報告されてい

るのみである[T. Ohnsaka, et al.; J. Electroanal. Chem., 161 (1984) 399, A. Volkov, et al., J. Electroanal. Chem., 115 (1980) 279, 大賀、松田、小山、日本化学会誌, No. 11, P1801 (1984)]。

【0011】しかし、メタ型ポリアニリンは、プロトン選択性(プロトン伝導性)を有するため、金属イオンを含む溶液中で使用できるPHセンサーとしての評価例がある(文献; 大賀、松田、小山、日本化学会誌, No. 11, P1801 (1984))また、メタ型ポリアニリンは、上記パラ型ポリアニリンに比べると、フレキシブルな分子構造を有する。このように、導電性がなく、フレキシブルな分子構造を有するメタ型ポリアニリンは、酸ドープによりプロトン伝導性を発現することが予想され、燃料電池の新規な固体高分子電解質材料としての応用が期待される。また、固体高分子電解質型燃料電池に使用される電極として、いわゆるMEA(Membrane Electrode Assembly)が公知である。MEAでは、多孔質粒子であるカーボン担体に担持された貴金属触媒微粒子と、触媒微粒子表面に形成される固体高分子電解質成分と、触媒微粒子を相互に結着させるフッ素樹脂から電極を形成し、この電極を固体高分子電解質膜の二つの主面に配して燃料電池が構成されている(特開平5-36418号公報)。上記酸ドープしたポリアニリン(以下「酸ドープポリアニリン」という)、すなわちプロトン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性が高い場合、上記触媒微粒子表面に形成される固体高分子電解質成分として使用することも考えられる。

【0012】

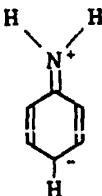
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような固体高分子電解質材料としてのプロトン伝導性ポリマーの現状の問題点を背景になされたものであり、プロトン伝導性ポリマーの望ましい分子構造を有するメタ型ポリアニリンに着目し、プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れた、プロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質、ならびにプロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極を提供することを目的とする。

【0013】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、メタ型ポリアニリンを無機酸または有機リン酸化合物でドープすることにより、プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れた、プロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質、ならびにプロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極を得られ

体の量を最小にできる。

【0021】

【化4】



..... (IV)

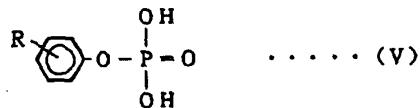
【0022】得られるメタ型ポリアニリンの分子量は、酸化剤を添加するのにかかる時間に依存する。例えば、反応溶液中のアニリン濃度が6.7体積%の場合、酸化剤を一度に添加すると、対数粘度 η_{inh} は0.07、6時間かけて添加すると、対数粘度 η_{inh} は0.13、12時間かけて添加すると、対数粘度 η_{inh} は0.22である。また、メタ型ポリアニリンの分子量は、溶液濃度にも依存する。例えば、酸化剤を12時間かけて添加する場合、反応溶液中のアニリン濃度が6.7体積%であると、対数粘度 η_{inh} は0.22、13.3体積%であると、対数粘度 η_{inh} は1.14である。

【0023】上記メタ型ポリアニリンの重合反応において、重合反応に水を用いる場合、反応溶液のPHは、好ましくは7以上(中性～アルカリ性)、さらに好ましくは10～14に保たれる。反応溶液のPHが、7未満の場合、パラ型ポリアニリンの生成が多くなり、導電性を生じるため、固体高分子電解質膜用途には適さなくなる。PHの調整は、0.1～2MのNaOHまたはKOH水溶液を反応溶液とし、NaOHまたはKOHの濃度を調節することにより行う。

【0024】本発明のポリアニリンは、その繰り返し単位中の芳香族環に置換基を有していてもよい。本発明のプロトン伝導性ポリマーは、ポリアニリンに強酸または酸化合物をドープして得られる。ドーピングに使用される強酸は、リン酸、スルホン酸、硫酸が好ましい。酸化合物としては、硫酸、スルホン酸、リン酸、亜リン酸などの水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸化合物が挙げられる。酸化合物のなかでも、リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸、すなわち、有機リン酸化合物が好ましい。有機リン酸化合物としては、下記一般式(V)で示されるフェニルリン酸誘導体、あるいは、下記一般式(VI)で示されるジフェニルリン酸誘導体を挙げることができる。

【0025】

【化5】



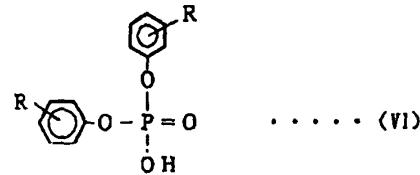
..... (V)

【0026】(ただし、式中、Rは水素原子、C1～C5のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表

す。)

【0027】

【化6】



..... (VI)

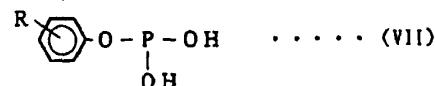
【0028】(ただし、式中、Rは水素原子、C1～C5のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表す。)

【0029】フェニルリン酸誘導体として、例えば、フェニルリン酸、o-トルイルリン酸、p-トルイルリン酸、o-エチルフェニルリン酸、p-エチルフェニルリン酸、p-イソプロピルフェニルリン酸などのアルキル置換フェニルリン酸、o-クロロフェニルリン酸、p-クロロフェニルリン酸、p-ブロモフェニルリン酸などのハロゲン置換フェニルリン酸、あるいはm-ニトロフェニルリン酸などのニトロフェニルリン酸を挙げることができる。また、ジフェニルリン酸誘導体として、例えば、ジフェニルリン酸、ジ(o-トルイル)リン酸、ジ(p-トルイル)リン酸、ジ(o-エチルフェニル)リン酸、ジ(p-イソプロピルフェニル)リン酸などのジ(アルキル置換フェニル)リン酸、ジ(o-クロロフェニル)リン酸、ジ(p-クロロフェニル)リン酸、ジ(p-ブロモフェニル)リン酸などのジ(ハロゲン置換フェニル)リン酸、あるいはジ(m-ニトロフェニル)リン酸などのジ(ニトロフェニル)リン酸を挙げることができる。

【0030】また、亜リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した亜リン酸化合物として、下記一般式(VII)で示されるフェニル亜リン酸誘導体を挙げることができ、例えば、フェニル亜リン酸、ジフェニル亜リン酸、ジ(o-トルイル)亜リン酸、ジ(p-トルイル)亜リン酸、ジ(o-エチルフェニル)亜リン酸、ジ(p-エチルフェニル)亜リン酸、ジ(p-イソプロピルフェニル)亜リン酸などのジ(アルキル置換フェニル)亜リン酸、ジ(o-クロロフェニル)亜リン酸、ジ(p-クロロフェニル)亜リン酸、ジ(p-ブロモフェニル)亜リン酸などのジ(ハロゲン置換フェニル)亜リン酸、あるいはジ(m-ニトロフェニル)亜リン酸などのジ(ニトロフェニル)亜リン酸を挙げることができ。

【0031】

【化7】



..... (VII)

【0032】(ただし、式中、Rは水素原子、C1～C5

アニリンの内部へ拡散することが困難であると予想される。さらに、有機リン酸化合物は、強酸とは異なり、溶媒への溶解度が低く、ドーバント溶液として要求される高濃度溶液が得られにくい。そのため、本発明においては、溶液ブレンド法が好ましい。

【0040】上記のように、ポリアニリンを酸成分にドープすることにより、本発明のプロトン伝導性ポリマーが得られる。プロトン伝導性ポリマーのプロトン伝導度の測定は、真空乾燥したプロトン伝導性ポリマーフィルムを試料として用いて、次のように行う。横河ヒューレットパックカード株式会社製のインピーダンスアナライザ「YHP 4192A」を用い、750mVで、4端子、または2端子を使用し、乾燥状態で複素交流インピーダンス測定を行う。Cole-Coleプロットより直流成分Rを読み取り、プロトン伝導度を算出することができる。メタ型ポリアニリンを溶液ブレンド法を用いて、繰り返し単位当たりジフェニルリン酸を0.75分子ドーピングして得られるプロトン伝導性ポリマーのプロトン伝導度は、75~126°Cで $1.0 \times 10^{-2.5} \sim 1.0 \times 10^{-1.8}$ (S/cm) である。一方、従来知られている、N-H基当たり1.0分子のジフェニルリン酸をドーピングして得られる酸ドープPBIのプロトン伝導度は、75~126°Cで $1.0 \times 10^{-3.5} \sim 1.0 \times 10^{-2.8}$ (S/cm) である。このように、本発明のプロトン伝導性ポリマーは、従来知られている酸ドープPBIに比べて、優れたプロトン伝導性を示す。

【0041】本発明のプロトン伝導性ポリマーは、燃料電池、特にDMFCに使用される固体高分子電解質膜とすることができる。上記溶液ブレンド法または浸漬法により得られるプロトン伝導性ポリマーフィルムは、燃料電池の固体高分子電解質膜として使用できる。固体高分子電解質膜のメタノール遮断性の測定は、次のように行う。すなわち、燃料電池内に、面積9cm²の固体高分子電解質膜を組み込みアノード室とカソード室に区切り、密閉セルとする。セル温度70°Cに保ちながら、0.5kgf/cm²に加圧した1Mメタノール水溶液を0.5ml/分でアノード室に送り込む。反対側のカソード室に乾燥空気を大気圧で流入口から流入させ、排気口から排気される気体を液体窒素のコールドトラップで膜透過物を採取する。採取物(膜透過物)の重量とガスクロマトグラフィー分析による組成からメタノールの透過量(g/cm²)を算出し、メタノール透過性の評価結果とする。

【0042】本発明の固体高分子電解質の上記メタノール透過量は、従来知られているナフィオン水和膜のメタノール透過量よりもはるかに少ない。すなわち、本発明の固体高分子電解質からなる膜は、メタノール遮断性に優れている。

【0043】本発明のプロトン伝導性ポリマーは、多孔質粒子に担持された触媒微粒子と混合して、燃料電池の

電極として使用することもできる。燃料電池の電極としては、通常、ガス拡散電極基材に、多孔質粒子に担持された触媒微粒子およびイオン導電成分である固体高分子電解質のアルコール溶液の電極ペーストを塗布し、溶媒を除去したものが挙げられる。また、電極ペーストを固体高分子電解質膜に直接塗布してもよい。触媒微粒子の素材としては、白金、または、白金と、クロム、チタン、タンクステンの群から選ばれた少なくとも1種との合金が挙げられ、好ましくは白金である。触媒微粒子は、多孔質粒子に担持されて使用される。多孔質粒子としては、ケッテン法やアセチレン法などで作られる高ストラクチャーで、かつ平均比表面積の大きいカーボンが好適に使用される。多孔質粒子へ触媒微粒子を担持したものとしては、カーボンに常法で10~30重量%の白金を担持したカーボン担持白金触媒が挙げられる。

【0044】本発明のプロトン伝導性ポリマーを多孔質粒子に担持した触媒微粒子(以下「カーボン担持白金触媒」という)と混合する方法としては、例えば、溶液ブレンド法により得られるポリアニリンとジフェニルリン酸のブレンド溶液と、カーボン担持白金触媒とを混合して、ガス拡散電極基材への電極ペーストとする方法が挙げられる。また、プロトン伝導性ポリマー(酸ドープポリアニリン)をカーボン担持白金触媒と混合する方法としては、プロトン伝導性ポリマーの粉末とカーボン担持白金触媒とを溶媒と混合し電極ペーストとする方法も挙げられる。

【0045】上記、プロトン伝導性ポリマーとカーボン担持白金触媒を攪拌混合する際に使用される溶媒は、多孔質粒子の分散が良好で固体高分子電解質膜の機能を低下させないものであれば、いかなるものも使用できるが、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルとイソプロパノールとの容積比にして50/50%混合物などが好適に用いられる。さらに、電極触媒層形成用のペーストの動粘性などのレオロジー的特性が損なわれない程度に、水やケトン、エスチルなどの酸素と反応しない溶媒を添加混合することができる。プロトン伝導性ポリマー粉末、カーボン担持白金触媒、および溶媒の混合の順序は、どのようなものでもよく、適宜選択できる。得られた電極ペーストは、通常の手法でガス拡散電極基材に塗布する。

【0046】ここで、ガス拡散電極基材は、いわゆる電子導電性支持体であって、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロスなどを挙げることができる。とりわけ、カーボンペーパーは、多孔性の基材であり、特に紙すきの原理で製造されているので細孔(空孔)部が多い。ガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜への電極ペーストの塗布は、通常の、キスコート法、ドクターブレード、スクリーン印刷などで塗布することにより行うことができる。

【0047】ガス拡散電極基材上に塗布固定された電極

アンモニウムバーオキソジスルフェートを一度に加えた以外は、参考例1と同様にしてメタ型ポリアニリンを得た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 η_{inh} は0.13であった。上記ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環は、81モル%がメタ位で結合していた。

参考例4

NMPを124mL使用した以外は、参考例1と同様にしてメタ型ポリアニリンを得た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 η_{inh} は1.14であった。上記ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環は、96モル%がメタ位で結合していた。

【0055】実施例1 (酸ドープポリアニリンフィルムの製造)

参考例1で得られたメタ型ポリアニリン2.00gを、トリフルオロ酢酸20.0mLに10%濃度で溶解し、市販の試薬特級ジフェニルリン酸〔一般式(V)において、R=H〕を、仕込みポリアニリンの繰り返し単位当たり、0.75分子となるように加えて室温で一晩攪拌した。均一となった溶液を、ホットプレート上のPTFEシート上にドクターブレードによりキャストした。40℃で浴媒を蒸発させ、80℃で真空乾燥し、酸ドープポリアニリン(プロトン伝導性ポリマー)フィルムを得た。得られた酸ドープポリアニリンフィルムの膜厚は、30~60μmであった。得られた酸ドープポリアニリンフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を、図2のグラフに示す。この酸ドープポリアニリンフィルムを固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.5 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$ であった。

【0056】参考例5 (PBIの調製)

イミダゾール環を有する高分子化合物であるPBIとしてpoly-[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole]を使用した。Aldrich株式会社製のPBI粉末(商品名セラゾール)を、DMAcに濃度10%で溶解させ、加圧ろ過した後、蒸留水中で凝固させ、得られた精製物を真空乾燥して粉碎し、PBI粉末として用いた。

【0057】比較例1 (酸ドープPBIフィルムの製造)

PBI粉末2.00gを使用して、ジフェニルリン酸量を繰り返し単位当たり2分子にした以外は、実施例1と同様にして酸ドープPBIフィルムを得た。得られた酸ドープPBIフィルムの膜厚は、30~60μmであった。得られた酸ドープPBIフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を、図2のグラフに示す。この酸ドープPBIフィルムを固体高分子電解質膜としてメタ

ノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.82 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$ であった。

比較例2 (ナフィオン112フィルム)

デュポン社製、ナフィオン112の水和膜を使用して、各種評価を同様に行った。ナフィオン112の水和膜を固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$ であった。

【0058】比較例3 (ナフィオン117フィルム)

デュポン社製、ナフィオン117の水和膜を使用して、各種評価を同様に行った。ナフィオン117の水和膜を固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$ であった。

【0059】図2の結果より、実施例1の酸ドープポリアニリンフィルムは、比較例1の酸ドープPBIフィルムに比べ、非常に高いプロトン伝導性を示した。実施例1のドーパント量は、繰り返し単位当たり0.75分子であり、比較例1のドーパント量は、繰り返し単位当たり1分子である。繰り返し単位当たりのドーパント量が少ないにもかかわらず、高いプロトン伝導性を示すことから、メタ型ポリアニリンは分子構造がシンプルであるため、PBIに比べてN-H基密度が高く、酸ドープした場合、プロトン伝導性が高くなると考えられる。また、酸ドープポリアニリンフィルムのメタノール遮断性は、従来使用されているナフィオン112の水和膜やナフィオン117の水和膜に比べ、非常に高いものであった。

【0060】

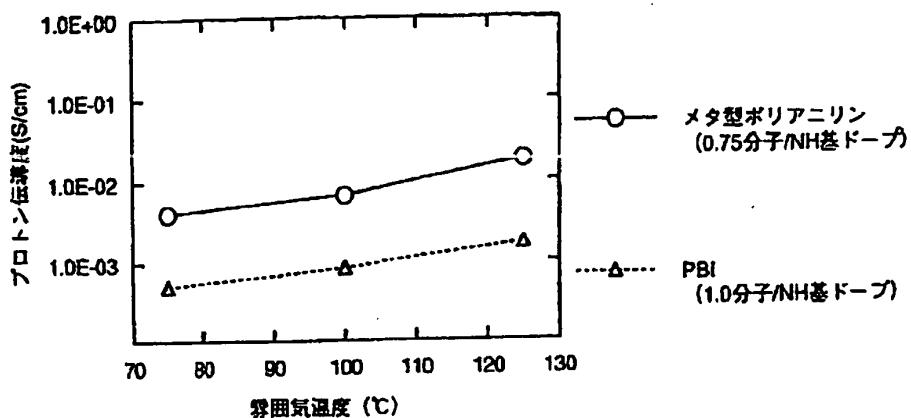
【発明の効果】本発明のプロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質は、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中のドーパントの安定性に優れ、燃料電池用の高分子固体電解質、特にDMFC用高分子固体電解質膜として有用である。また、本発明のプロトン伝導性ポリマーおよび多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極は、触媒活性に優れ、燃料電池の電極として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で得られたポリアニリンを、繰り返し単位当たり0.5分子のジフェニルリン酸とブレンドし、キャストして得られたプロトン伝導性ポリマーフィルムのIRチャートである。

【図2】実施例1の酸ドープポリアニリンフィルムと、比較例1の酸ドープPBIフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を表すグラフである。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号 F I テーマコード* (参考)
 // C 0 8 L 79:00 C 0 8 L 79:00

(72) 発明者 井口 勝 F ターム(参考) 4F071 AA59 AB23 AB25 AC14 AC15
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会 AF37 BA02 BB02 BC01
 社本田技術研究所内 4J043 PA02 QB02 RA08 SA05 UA121
 (72) 発明者 小柳 洋之 UB241 YB05 YB13 YB37
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会 YB38 YB42 ZB49
 社本田技術研究所内 5H018 AA07 AS01 AS07 BB01 BB03
 BB06 BB08 BB12 EE03 EE05
 EE10
 5H026 AA08 CX05 EE11 EE15 EE18